

A5

**Long Decay phosphors**

Patent Number: ☐ US5376303  
Publication date: 1994-12-27  
Inventor(s): ROYCE MARTIN R (US); TAMAKI HIROTO (US); MURAZAKI YOSHINORI (JP)  
Applicant(s):: NICHIA KAGAKU KOGYO KK (JP)  
Requested Patent: ☐ DE19521119  
Application US19940258304 19940610  
Priority Number(s): US19940258304 19940610  
IPC Classification: C09K11/64  
EC Classification: C09K11/477H  
Equivalents: JP2697688B2, ☐ JP8170076

**Abstract**

Long decay phosphors are disclosed that are comprised of rare-earth activated divalent, boron-substituted aluminates. In particular, the long decay phosphors are comprised of  $MO.a(Al^{1+}-bBb)2O3:cR$ , wherein 0.5

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 21 119 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 K 11/64**  
C 01 F 17/00  
// G 04 B 19/32

②1 Aktenzeichen: 195 21 119.7  
②2 Anmeldetag: 9. 6. 95  
④3 Offenlegungstag: 14. 12. 95

DE 195 21 119 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

10.06.94 US 258304

⑦1 Anmelder:

Nichia Chemical Industries, Ltd., Anan, Tokushima,  
JP

⑦4 Vertreter:

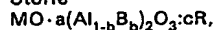
Vossius & Partner, 81675 München

⑦2 Erfinder:

Royce, Martin R., Lancaster, Pa., US; Tamaki, Hiroto,  
Lancaster, Pa., US; Murazaki, Yoshinori,  
Komatsushima, Tokushima, JP

⑤4 Langsam abklingende phosphoreszierende Stoffe

⑤7 Es sind langsam abklingende phosphoreszierende Stoffe,  
die mit einem Seltenerdelement aktivierte zweiwertige bor-  
substituierte Aluminate umfassen, offenbart. Insbesondere  
umfassen die langsam abklingenden phosphoreszierenden  
Stoffe



wobei

$$0,5 \leq a \leq 10,0$$

$$0,0001 \leq b \leq 0,5 \text{ und}$$

$$0,0001 \leq c \leq 0,2,$$

MO mindestens ein zweiwertiges Metalloxid, ausgewählt  
aus MgO, CaO, SrO und ZnO, darstellt und R Eu und  
mindestens ein zusätzliches Seltenerdelement darstellt. Vor-  
zugsweise stellt R Eu und mindestens ein zusätzliches  
Seltenerdelement, ausgewählt aus Pr, Nd, Dy und Tm, dar.

DE 195 21 119 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 050/506

13/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft langsam abklingende phosphoreszierende Stoffe, die mit einem Seltenerdelement aktivierte, zweiwertige, borsubstituierte Aluminate umfassen, und Verfahren zur Herstellung solcher langsam abklingender phosphoreszierender Stoffe.

Lumineszierende Substanzen mit einem langen Abklingzeitraum im Bereich von wenigen Minuten bis mehrere Stunden sind bekannt, und sie erzeugen ihre Strahlung typischerweise durch Phosphoreszenz. Solche phosphoreszierende Substanzen wurden typischerweise bei Sicherheitszeichen oder auf Zifferblättern von Armbanduhren oder Uhren verwendet. In den letzten Jahren wurde eine Technologie entwickelt, die es möglich macht, lumineszierende Materialien in gepreßte oder geformte Kunststoffprodukte einzubetten. Eine solche Technologie erweitert wesentlich den Bereich der Anwendungen von langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffen.

Mit Kupfer aktiviertes Zinksulfid, wie  $\text{ZnS} : \text{Cu,Cl}$ , wird häufig für diese Anwendungen von langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffen eingesetzt, da mit Kupfer aktiviertes Zinksulfid eine Emission in einem Spektralbereich mit relativ hoher Lichtausbeute erzeugt. Jedoch sind die Eigenschaften von mit Kupfer aktiviertem Zinksulfid nicht vollständig zufriedenstellend, da die Helligkeit der phosphoreszierenden Substanz nach ausgedehnten Abklingzeiträumen stark abfällt, so daß die Emission nach etwa 30 bis 60 Minuten kaum wahrnehmbar ist. Weiter unterliegt mit Kupfer aktiviertes Zinksulfid dem Abbau und der Zerstörung, wenn es UV-Strahlung in feuchter oder luftfeuchter Atmosphäre ausgesetzt wird. Die Körperfarbe des das Zinksulfid enthaltenden Materials dunkelt möglicherweise durch das Vorhandensein von elementarem Zink auf der Oberfläche. Die Verwendung solcher Materialien bei Außenanwendungen wurde daher stark eingeschränkt.

Phosphoreszierende Materialien mit langem Abklingzeitraum können in Bereichen wie der Grafik, Innendekoration und Druckfarben verwendet werden. Für diese Anwendungen wurden phosphoreszierende Erdalkalisulfide verwendet, da sie mit breiter Farbskala, die im sichtbaren Spektrum von blau bis rot reicht, hergestellt werden können. Diese Substanzen jedoch sind hygroskopisch und reagieren leicht mit Luftfeuchtigkeit, wobei sie zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff, einer schädlichen und giftigen Substanz, neigen. Diese Eigenschaften schränken ihre Verwendung im Hausgebrauch stark ein.

Über eine langsam abklingende phosphoreszierende Substanz mit der Zusammensetzung  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , die mit  $\text{Eu}^{2+}$  aktiviert ist, wurde vor kurzem berichtet (248. Keikoutai Dougakkai Kouen Yokou, 26. November 1993). Die Zusammensetzung dieser phosphoreszierenden Substanz war nicht vollständig offenbart, aber sie arbeitet als gelb-grün phosphoreszierende Substanz, sehr ähnlich zur Emission von  $\text{ZnS} : \text{Cu,Cl}$  und überwindet einige Nachteile von  $\text{ZnS} : \text{Cu,Cl}$ . Die Grundzusammensetzung dieser phosphoreszierenden Substanz ist nicht neu, sondern wurde in US-A-3294699 und US-A-4216408 offenbart. Jedoch betrafen diese Patente phosphoreszierende Stoffe zur Konstruktion und Herstellung von Lampen.

$\text{Eu}^{2+}$  kann durch einen indirekten Übergang eine Emission über einen breiten Spektralbereich bewirken, wobei die Emission durch die Herstellungsbedingungen und die Struktur des Wirtskristalls beeinflusst wird. Zum Beispiel ist bekannt, daß die durch  $\text{Eu}^{2+}$  bewirkte Emission der gesamte Bereich vom UV-Bereich bis zum gelben Bereich des Spektrums sein kann, abhängig davon, ob es in einem Aluminat-, Gallat-, Borat-, Phosphat- oder Aluminiumgallat-Wirtskristall vorhanden ist.

Über den Einbau von Seltenerdionen in bestimmte phosphoreszierende Zinksulfidsubstanzen, die langsame Abklingeigenschaften aufweisen, wurde vor kurzem ebenfalls berichtet, siehe "Study on effect of rare earth in blue-purple night-luminous phosphor  $\text{CaS} : \text{Bi,Cu}$ ", Hunan Shifan Daxue, Ziran Kexue Xuebao Band 15, Nr. 2, Seite 145—148, 1992, X. Mao, S. Lian und Z. Wu (Hunan Normal Univ., Hunan, China), und "Rare Earth effect in non-radioactive night luminous phosphor  $\text{ZnS} : \text{Pb,Cu}$ ", Hunan Shifan Daxue, Ziran Kexue Xuebao, Band 14, Nr. 1, Seite 47—51, 1991, X. Mai und M. Hong, (Acta Scientiarum Naturalium Univ. Normalis Hunanensis). Von solchen phosphoreszierenden Substanzen kann angenommen werden, daß sie einige der vorstehend zitierten Nachteile anderer phosphoreszierender Substanzen auf Sulfidbasis aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung langsam abklingender phosphoreszierender Stoffe mit anfänglich hoher Helligkeit und langsamen Abklingeigenschaften, die die Nachteile der phosphoreszierenden Stoffe des Stands der Technik überwinden, insbesondere die Bereitstellung phosphoreszierender Stoffe mit verbesserten Abklingeigenschaften, verglichen mit  $\text{ZnS} : \text{Cu,Cl}$ .

Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, phosphoreszierende Stoffe mit einem weiten Bereich von Farben, einschließlich zum Beispiel violett, cyan, hellgrün und gelb-grün, bereitzustellen.

Eine besondere Aufgabe ist die Bereitstellung langsam abklingender phosphoreszierender Stoffe und das Verfahren zur Herstellung langsam abklingender phosphoreszierender Stoffe, umfassend mit einem Seltenerdelement aktivierte zweiwertige borsubstituierte Aluminate.

Eine weitere besondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung langsam abklingender phosphoreszierender Stoffe, die angepaßt werden können, um die gewünschten Farb- und Abklingeigenschaften durch Einstellen des stöchiometrischen Verhältnisses des zweiwertigen Metalloxyds zu dem borsubstituierten Aluminiumoxid und durch Wahl der geeigneten Kombination von Seltenerdaktivatoren in den vorliegenden mit einem Seltenerdelement aktivierten zweiwertigen borsubstituierten Aluminaten zu erreichen.

Noch eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, langsam abklingende phosphoreszierende Substanzen bereitzustellen, die durch eine Vielzahl von Anregungsquellen, wie Sonnenlicht, künstliche Lichtquellen, Elektronenstrahlen oder Röntgenstrahlen, angeregt werden können.

Darüber hinaus ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, langsam abklingende phosphoreszierende Stoffe bereitzustellen, die keine bekannten toxischen Wirkungen aufweisen und die nicht hygroskopisch sind, so daß sie für einen sehr weiten Bereich von Anwendungen, einschließlich der sicheren Anwendung im Hausgebrauch, verwendet werden können.

Diese Aufgaben werden gelöst durch einen langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoff, bestehend aus mit einem Seltenerdelement aktivierten zweiwertigen Aluminaten, in denen die Aluminate teilweise durch Boroxid ersetzt sind, mit folgender Zusammensetzung:



in der

$$0.5 \leq a \leq 10.0$$

$$0.0001 \leq b \leq 0.5 \text{ und}$$

$$0.0001 \leq c \leq 0.2,$$

MO mindestens ein zweiwertiges Metalloxid, ausgewählt aus MgO, CaO, SrO und ZnO, darstellt und R Eu und mindestens ein zusätzliches Seltenerdelement darstellt. Insbesondere stellt R Eu und mindestens ein zusätzliches Seltenerdelement, ausgewählt aus Pr, Nd, Dy und Tm, dar.

Die Spektralenergieverteilungen eines Standards und der erfindungsgemäßen Stoffe wird in den Fig. 1 bis 5 veranschaulicht.

Fig. 1 zeigt die Spektralenergieverteilung der durch einen phosphoreszierenden ZnS : Cu,Cl-Bezugsstoff bewirkten Emission, wenn er mit einer UV-Strahlung von 253.7 nm angeregt wird.

Fig. 2 zeigt die Spektralenergieverteilung der durch einen in Beispiel 1 hergestellten langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoff bewirkten Emission, wenn er mit einer UV-Strahlung von 253.7 nm angeregt wird.

Fig. 3 zeigt die Spektralenergieverteilung der durch einen in Beispiel 2 hergestellten langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoff bewirkten Emission, wenn er mit einer UV-Strahlung von 253.7 nm angeregt wird.

Fig. 4 zeigt die Spektralenergieverteilung der durch einen in Beispiel 3 hergestellten langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoff bewirkten Emission, wenn er mit einer UV-Strahlung von 253.7 nm angeregt wird.

Fig. 5 zeigt die Spektralenergieverteilung der durch einen in Beispiel 4 hergestellten langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoff bewirkten Emission, wenn er mit einer UV-Strahlung von 253.7 nm angeregt wird.

Die vorstehende Formel (I) und ähnliche hier offenbarte Formeln sollen das Verhältnis der in dem langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoff vorhandenen elementaren Bestandteile wiedergeben, ohne notwendigerweise die molekulare Zusammensetzung der in den vorliegenden langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffen vorhandenen einzelnen Kristallphasen nahezulegen oder wiederzugeben. Der zweiwertige Metalloxidbestandteil in dem zweiwertigen Aluminat MO in der Formel (I) ist ein zweiwertiges Metalloxid, ausgewählt aus MgO, CaO, SrO und ZnO. Das Seltenerdmetall R in der Formel (I) ist Eu und mindestens ein zusätzliches Seltenerdelement. Vorzugsweise stellt R Eu und mindestens ein zusätzliches Seltenerdelement, ausgewählt aus Pr, Nd, Dy und Tm, dar. Die langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffe der vorliegenden Erfindung offenbaren, daß sie Phosphoreszenz mit unerwartet hoher Helligkeit für unerwartet lange Abklingzeiträume ergeben.

Langsam abklingende Phosphoreszenz ist hier als Bezug auf die spektrale Emission, die ohne weiteres über Zeiträume von mindestens 20 Minuten und vorzugsweise mehreren Stunden nach Entfernen der Anregungsquelle wahrgenommen werden kann. Die Anregungsquelle kann eine Anregung durch elektromagnetische Strahlung, wie Röntgenstrahlen, Sonnenlicht oder die Strahlung von künstlichen Lichtquellen ergeben. Zusätzlich kann eine Anregung durch Elektronenstrahlen bereitgestellt werden.

Die Phosphoreszenzeigenschaften eines betreffenden phosphoreszierenden Stoffes können durch Messen der phosphoreszenten Emissionsdaten bestimmt werden, die entweder durch eine Emissionsabnahme des Exponentialtyps, wie

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t}$$

oder durch eine Emissionsabnahme des Potenzgesetztyps, wie

$$I_t = I_0 t^{-n}$$

wiedergegeben werden kann, wobei "I<sub>t</sub>" die relative Phosphoreszenzintensität zum Zeitpunkt "t" ist, I<sub>0</sub> die relative Phosphoreszenzintensität bei t = 0 Sekunden, d. h. am Anfang, wenn die Anregungsquelle entfernt wird, ist und "α" und "n" empirisch als "Abklingzeitkonstante" für jede Art der Abnahme festgelegt werden können. Die Abklingzeitkonstante kann durch geeignete Auftragung der Phosphoreszenzemission als Funktion der Zeit bestimmt werden. Für eine der Abnahme des Potenzgesetztyps folgende Emission ist die Abklingeigenschaft des phosphoreszierenden Stoffes umso länger, je kleiner der Wert von "n" für einen gegebenen phosphoreszierenden Stoff ist. Die relative Phosphoreszenzintensität kann als "Phosphoreszenzhelligkeit" bezeichnet werden.

Von phosphoreszierenden Zusammensetzungen mit hohem Sauerstoffgehalt würde der Fachmann normalerweise erwarten, daß die Phosphoreszenzemission Abklingeigenschaften des Exponentialgesetztyps zeigt. Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Zusammensetzungen mit hohem Sauerstoffgehalt zeigen überraschenderweise Abklingeigenschaften des Potenzgesetztyps.

Die Messungen der Phosphoreszenzhelligkeit, wie hier offenbart, wurden mit gut gequenchten phosphoreszierenden Proben, die vorher für viele Stunden an einen dunklen Ort gebracht wurden, damit sie alle gespeicherte Energie emittieren, durchgeführt. Dann wurden die Proben zum Beispiel mit einer ultravioletten Lichtquelle (365.0 nm) für etwa 4 Minuten bestrahlt, um einen stationären Zustand der Anregung zu erreichen. Nach Abbrechen der Bestrahlung wurde die Phosphoreszenzhelligkeit als relativer Prozentsatz der Helligkeit verglichen mit einem ZnS : Cu,Cl-Standard gemessen.

Es ist im Stand der Technik allgemein bekannt, daß mit Seltenerdelementen aktivierte Erdalkalialuminate als

phosphoreszierende Stoffe mit langem Abklingzeitraum verglichen mit  $\text{ZnS} : \text{Cu,Cl}$  dienen können. Es wurde festgestellt, daß die Dauer und Helligkeit langsam abklingender phosphoreszierender Stoffe, umfassend mit einem Seltenerdelement aktivierte zweiwertige Aluminate, überraschenderweise für Zusammensetzungen erhöht werden können, in denen eine borhaltige Verbindung, wie Borsäure, als Flußmittel zur Herstellung des phosphoreszierenden Stoffs verwendet wird. Während die vorliegende Erfindung nicht durch die gegenwärtigen Theorien oder hier offenbarten Annahmen eingeschränkt sein soll, wird, obwohl es noch nicht bestätigt wurde, angenommen, daß die verbesserte langsam abklingende Phosphoreszenz für Zusammensetzungen erreicht wird, in denen das meiste, wenn nicht das gesamte, Bor enthaltende Flußmittel, in den Wirtskristall des phosphoreszierenden Stoffs eingebettet wird.

Ferner wird angenommen, daß die verbesserten langsamen Abklingeigenschaften für die vorliegenden mit einem Seltenerdelement aktivierten zweiwertigen borsubstituierten Aluminatzusammensetzungen erreicht werden, da sie im wesentlichen in Abwesenheit von Flußmitteln hergestellt werden, die ein Alkalimetall und/oder ein Halogenid enthalten. Phosphoreszierende Stoffe auf Aluminatbasis werden typischerweise unter Verwendung von Flußmitteln hergestellt, die eine Alkalimetallverbindung, ein Erdalkalihalogenuid oder ein Aluminiumhalogenid enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft phosphoreszierende Aluminatverbindungen, hergestellt unter Verwendung eines Bor enthaltenden Flußmittels, das im wesentlichen frei von irgendeinem Halogenid ist.

Vorzugsweise werden die vorliegenden phosphoreszierenden Aluminatverbindungen unter Verwendung eines Flußmittels von Borsäure oder Boroxid, das einen geringen Alkalimetallgehalt aufweist, hergestellt. Jedoch ist es möglich, daß ein Alkalimetallborat als Flußmittel zur Bildung annehmbarer Phosphoreszenz, wenn auch mit verminderter Leistung, verglichen mit Flußmitteln, die im wesentlichen frei von Alkalimetall sind, verwendet werden kann. Tabelle 1 zeigt eine deutliche Verbesserung zum Beispiel der Phosphoreszenzhelligkeit von Zusammensetzungen, hergestellt unter Verwendung eines Borsäureflußmittels verglichen mit zweiwertigen Aluminatzusammensetzungen, hergestellt unter Verwendung eines ein Alkalimetall oder ein Halogenid einschließenden Flußmittels. Basierend auf Ergebnissen wie diesen wird angenommen, daß die bei der Herstellung der vorliegenden Zusammensetzungen verwendete Borsäure dem doppelten Zweck dient, daß sie als Flußmittel während der Herstellung der phosphoreszierenden Stoffe dient, sowie auch in die chemische Struktur des langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffes eingebaut wird, wie durch Formel (I) veranschaulicht.

Es wird angenommen, daß die Substitution von Bor in der Aluminatstruktur den Erhalt einer besseren Kristallinität der vorliegenden zweiwertigen phosphoreszierenden Aluminatverbindungen und die Stabilisierung der in den vorliegenden phosphoreszierenden Stoffen gebildeten lumineszenten Zentren und Einfangstellen unterstützt. Es wird weiter angenommen, daß die verbesserte Kristallinität und Stabilisierung der vorliegenden langsam abklingenden phosphoreszierenden Substanzen mit der Tatsache, daß Boroxid ein eutektisches Gemisch mit einem Erdalkalimetall oder Zinkoxid bilden kann, und zusätzlich mit der Tatsache verbunden ist, daß Boroxid mit Aluminiumoxid über einen breiten Verhältnisbereich gemischt werden kann. Vorzugsweise ist die Bor enthaltende Verbindung Borsäure, Boroxid oder ein Erdalkaliborat. Am stärksten bevorzugt ist die Bor enthaltende Verbindung Borsäure. Die Bor enthaltende Verbindung kann in einer solchen Menge vorhanden sein, daß sie etwa 0,01 Mol-% bis etwa 50 Mol-% Bor, verglichen mit dem gesamten Molgehalt an Aluminium und Bor in dem phosphoreszierenden Produkt, ergibt. Vorzugsweise ist die Bor enthaltende Verbindung in einer solchen Menge vorhanden, daß sie etwa 0,1 Mol-% bis etwa 10 Mol-% Bor in dem phosphoreszierenden Produkt ergibt. Am stärksten bevorzugt ist die borhaltige Verbindung in einer solchen Menge vorhanden, daß sie etwa 1 bis etwa 10 Mol-% Bor in dem phosphoreszierenden Produkt ergibt.

Tabelle 2 zeigt die relative Phosphoreszenzhelligkeit des mit  $\text{Eu/Pr}$  aktivierten Strontiumaluminats, verglichen mit  $\text{Eu/Pr}$  aktivierten borsubstituierten Strontiumaluminaten. Bei den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen wurde der Borgehalt von etwa 0,12 mol auf etwa 0,199 mol, verglichen mit dem Gesamtmolgehalt an Aluminium und Bor zusammen, erhöht. Bei einem Borgehalt von etwa 0,048 mol zeigten die borsubstituierten Aluminate wesentlich höhere Phosphoreszenzhelligkeit verglichen mit borfreiem Strontiumaluminat.

Wie in Tabelle 2 gezeigt, wurden die Hauptkristallstrukturen des Wirtskristalls, die aus Röntgenbeugungsmustern identifiziert werden können, noch nicht für alle Zusammensetzungen identifiziert. Tabelle 3 zeigt die Röntgenbeugungsdaten für ein mit einem Seltenerdelement aktiviertes borsubstituiertes Strontiumaluminat, hergestellt wie in Beispiel 2. Die Struktur scheint von bekannten Strontiumaluminaten oder Strontiumboraten, wie vom International Centre for Diffraction Data erhältlich, verschieden zu sein. Es wird angenommen, daß durch Borsubstitution modifizierte Erdalkalialuminate Wirtskristalle für diesen neuen phosphoreszenten Lumiphor sind. Insbesondere wird angenommen, daß durch Borsubstitution modifiziertes Strontiumaluminat der Wirtskristall des in Beispiel 2 hergestellten phosphoreszierenden Leuchtstoffs ist.

Es wurde auch festgestellt, daß, während auf dem Stand der Technik bekannt war, daß  $\text{Eu}^{2+}$  als einzelner in einem zweiwertigen Aluminat vorhandener Seltenerdaktivator verwendet werden kann, eine verstärkte langsam abklingende Phosphoreszenz beobachtet werden kann, wenn der  $\text{Eu}^{2+}$ -Aktivator mit einem zweiten Seltenerdaktivator kombiniert wird. Vorzugsweise wird der zweite Seltenerdaktivator aus Pr, Nd, Dy und Tm ausgewählt. Obwohl angenommen wird, daß das zweiwertige  $\text{Eu}^{2+}$  hauptsächlich als Lumineszenzzentrum dient, während der zweite Seltenerdaktivator als Einfangstelle dienen kann, wurde noch nicht bestätigt, welche Funktion jeder Aktivator in den vorliegenden phosphoreszierenden Stoffen erfüllt. Insbesondere wurde festgestellt, daß, während  $\text{Eu}^{2+}$  Einfangstellen in den zweiwertigen Aluminatwirtskristallen der vorliegenden Erfindung bilden kann, diese Einfangstellen nicht ausreichend langanhaltend für die Verwendung bei gegenwärtigen während der Nacht lumineszenten Anwendungen waren. Die langsam abklingende Phosphoreszenz konnte überraschenderweise durch Einschluß eines zusätzlichen Seltenerdaktivators verstärkt werden.

Die Qualität des phosphoreszenten Lumiphors kann in bezug auf "Abklingzeitkonstante" und "Phosphoreszenzhelligkeit" charakterisiert werden. Diese zwei Faktoren hängen stark von der Konzentration sowohl der

Lumineszenzzentren als auch der Einfangstellen ab. Wenn die Konzentration des Lumineszenzzentrums verglichen mit der Einfangstelle klein ist, dauert die Phosphoreszenz länger an, und die Abklingzeitkonstante wird kleiner. Jedoch ist, wenn die Abklingzeitkonstante klein ist, die Phosphoreszenzhelligkeit gering. Wenn die Konzentration des Lumineszenzzentrums zu gering ist, kann keine gleichförmige Emission erhalten werden. Alternativ kann, wenn die Konzentration des Lumineszenzzentrums größer ist, ein höherer anfänglicher Phosphoreszenzoutput erreicht werden, aber die Phosphoreszenz kann zu schnell abklingen und die Abklingzeitkonstante wird größer.

Ähnliche Effekte können abhängig von der Konzentration der Einfangstellen beobachtet werden. So ergibt eine geringe Konzentration der Einfangstellen eine kürzere Abnahme und größere Abklingzeitkonstante und eine hohe Konzentration der Einfangstellen eine langsamere Abnahme und kleinere Abklingkonstante. Jedoch kann, wenn die Konzentration der Einfangstellen zu groß ist, die hohe Konzentration an Aktivator ein Konzentrationsquenching ergeben. Zum Beispiel beträgt, wenn bei dem gelb-grünen langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoff die  $\text{Eu}^{2+}$ -Konzentration (Lumineszenzzentrum) 6mal größer als bei Beispiel 4 ist, die Abklingzeitkonstante  $n = 0,98$  und die Phosphoreszenzhelligkeit, verglichen mit  $\text{ZnS} : \text{Cu,Cl}$ , 279% 10 Sekunden und 1160% 20 Minuten nach der Anregung.

Die geeigneten Konzentrationen für sowohl das Lumineszenzzentrum als auch die Einfangstelle sollten abhängig von den Anforderungen der Anwendungen optimiert werden. Vorzugsweise liegen die Konzentration des Seltenerdelements, das als Lumineszenzzentrum dient, und des zusätzlichen Seltenerdelements, das als Einfangstelle dient, jeweils im Bereich zwischen 0,0001 mol und 0,1 mol des zweiwertigen Metallelements. Stärker bevorzugt sollte jedes Seltenerdmetallion im Bereich zwischen 0,01 mol und 0,05 mol des zweiwertigen Metallelements vorhanden sein.

Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung, Spektralemissionseigenschaften und Farbe der vorliegenden langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffe, die  $\text{Eu}^{2+}$  und den zusätzlichen Seltenerdaktivator enthalten, wie in den Beispielen 1—4 offenbart. Es wird bevorzugt, daß die Kombination der Seltenerdelemente in Übereinstimmung mit dem Wirtskristall, in den die Kombination einzuschließen ist, gewählt wird. Die empirisch bestimmte Abklingzeitkonstante und Phosphoreszenzhelligkeit sind in Tabelle 5 10 Sekunden und 20 Minuten nach der Anregung der langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffe der Beispiele 1—4 offenbart. Die Phosphoreszenzhelligkeit ist in bezug auf die relative Phosphoreszenzintensität verglichen mit einer phosphoreszierenden  $\text{ZnS} : \text{Cu,Cl}$ -Verbindung gegeben. Tabelle 5 zeigt die vorliegenden phosphoreszierenden Luminophore, die sowohl langsame Abklingeigenschaften als auch hohe Phosphoreszenzhelligkeit aufweisen. Das Ergebnis ist, daß eine Phosphoreszenz für Zeiträume von vielen Stunden, insbesondere für Zeiträume von bis zu etwa 10 Stunden oder mehr, beobachtet werden kann.

Die bei der Herstellung der langsam abklingenden phosphoreszierenden Substanzen der vorliegenden Erfindung verwendeten Ausgangssubstanzen sind hochreine Substanzen mit einer Reinheit von mindestens 99,9%. Vorzugsweise ist die Reinheit größer als 99,99%. Die Ausgangssubstanzen werden so gewählt, daß die Ausgangssubstanzen nicht reagieren, wobei sie andere Bestandteile in dem langsam abklingenden phosphoreszierenden Produkt bilden, außer jenen Bestandteilen, die einen Teil der chemischen Zusammensetzung des gewünschten phosphoreszierenden Produkts bilden sollen. Zum Beispiel kann  $\text{SrCO}_3$  typischerweise einen Überschuß an Carbonat in der Ausgangssubstanzzusammensetzung enthalten, aber die überschüssige Carbonatfraktion kann leicht während des Brennverfahrens ausgebrannt werden. Andere anorganische oder organische Verbindungen können als Ausgangssubstanz verwendet werden, soweit die Ausgangssubstanzzusammensetzung nur die gewünschten Bestandteile in den langsam abklingenden phosphoreszierenden Substanzen liefern, ohne auch andere unerwünschte Bestandteile zu liefern. Beispiele solcher erwünschter Verbindungen schließen Carbonat, Nitrat, Oxalate, Hydrate usw. ein. Beispiele der Flußmittel, die unerwünschte Bestandteile in dem phosphoreszierenden Produkt ergeben können, schließen Alkalimetalle und/oder Halogenide enthaltende Verbindungen ein.

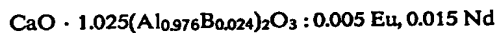
Als zur Bereitstellung des zweiwertigen Metalls in dem zweiwertigen Metallaluminat zu verwendende Ausgangssubstanz können Carbonatsalze oder Oxide von Erdalkalielelementen oder Zink wegen ihrer hohen Reaktivität, leichten Handhabung und Handelsverfügbarkeit mit hoher Reinheit verwendet werden. Hochreines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Quelle aus den gleichen Gründen verwendet werden. Jedoch kann auch  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  statt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet werden. Borsäure, Boroxid und Erdalkalimetallborate werden vorzugsweise als Borquelle verwendet. Von Borsäure wird angenommen, daß sie das Kristallwachstum unterstützt und in dem phosphoreszierenden Stoff verbleibt, um die Abklingeigenschaften der Phosphoreszenz zu verbessern. Vorzugsweise ist die Verwendung eines auf einer Alkalimetallverbindung und/oder einem Halogenid basierenden Flußmittels zu vermeiden, da diese Substanzen die Abklingzeit und die Phosphoreszenzhelligkeit der langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffe verringern. Oxalatsalze von Seltenerdelementen werden vorzugsweise als Quelle des Seltenerdaktivators verwendet.

Diese Substanzen können abgewogen und mit entweder einem Trocken- oder Naßmischverfahren gemischt werden, um ein gut gemischtes, gleichförmiges Ausgangssubstanzgemisch zu erhalten. Das nasse Gemisch wird in einem Ofen getrocknet und zum Brennen gesiebt. Das Gemisch wird dann in einer leicht reduzierenden Atmosphäre unter Verwendung von dem Fachmann bekannten Verfahren gebrannt. Zum Beispiel kann das Gemisch in einer leicht reduzierenden Atmosphäre bei 1200—1500°C für etwa 1—6 Stunden gebrannt werden. Das Zeitschema für das Brennen kann so eingestellt werden, daß die Abklingeigenschaften verbessert werden. Die gebrannte Substanz wird zur Durchführung der Phosphoreszenzmessungen pulverisiert und gesiebt.

#### Beispiele der bevorzugten Ausführungsformen

##### Beispiel 1

Ein blau emittierender langsam abklingender phosphoreszierender Stoff mit einer Zusammensetzung



5 wurde ausgehend von einem Gemisch von:

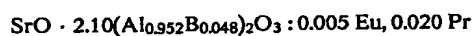
	$\text{CaCO}_3$	10.009 g
	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.187 g
	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0.252 g
10	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.196 g
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.309 g

15 hergestellt. Das Gemisch wurde 4 Stunden in einem Ofen in einer leicht reduzierenden Atmosphäre bei 1300°C gebrannt. Nach Abkühlen wurde das erhaltene Produkt zur Bewertung gemahlen und gesiebt.

Die Teilchengröße, das Emissionsspektrum, die Farbkoordinaten und Abklingeigenschaften unter Photoanregung wurden unter Verwendung von dem Fachmann bekannten Verfahren gemessen. Die Teilchengröße dieser Substanz betrug etwa 11.3 µm und der Emissionspeak war bei etwa 440 nm.

#### 20 Beispiel 2

Ein blau-grün emittierender langsam abklingender phosphoreszierender Stoff mit einer Zusammensetzung



25 wurde ausgehend von einem Gemisch von:

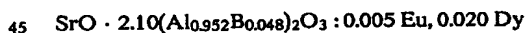
	$\text{SrCO}_3$	7.381 g
	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.094 g
30	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	0.170 g
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.196 g
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.618 g

35 hergestellt. Das Gemisch wurde 2 Stunden in einem Ofen in einer leicht reduzierenden Atmosphäre bei 1350°C in ähnlicher Weise zu der in Beispiel 1 beschriebenen gebrannt.

Die Teilchengröße dieser Substanz betrug etwa 17.5 µm und Emissionspeaks wurden bei etwa 494 nm und 407 nm beobachtet. Diese Substanz wies eine relativ schnelle Phosphoreszenzanstiegszeit und helle anfängliche Emission auf.

#### 40 Beispiel 3

Ein blau-grün emittierender langsam abklingender phosphoreszierender Stoff mit einer Zusammensetzung



wurde ausgehend von einem Gemisch von:

	$\text{SrCO}_3$	7.381 g
50	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.094 g
	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.187 g
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.196 g
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.618 g

55 hergestellt. Das Gemisch wurde 2 Stunden in einem Ofen in einer leicht reduzierenden Atmosphäre bei 1350°C in ähnlicher Weise zu der in Beispiel 1 beschriebenen gebrannt.

Die Teilchengröße dieser Substanz betrug etwa 18.6 µm und Emissionspeaks wurden bei etwa 490 nm und 403 nm beobachtet. Diese Substanz wies eine relativ langsame Anstiegszeit auf, jedoch blieb die Emission für  
60 einen sehr langen Zeitraum erhalten.

#### Beispiel 4

Ein gelb-grün emittierender langsam abklingender phosphoreszierender Stoff mit einer Zusammensetzung



wurde ausgehend von einem Gemisch von:

SrCO <sub>3</sub>	14.763 g
Eu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.187 g
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.281 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.196 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.309 g

5

hergestellt. Das Gemisch wurde 2 Stunden in einem Ofen in einer leicht reduzierenden Atmosphäre bei 1350°C in ähnlicher Weise zu der in Beispiel 1 beschriebenen gebrannt.

Die Teilchengröße dieser Substanz betrug etwa 12,5 µm und ein Emissionspeak wurde bei etwa 515 nm beobachtet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle 1

	Zusammensetzung des phosphoreszierenden Stoffs	Flußmittel	Gemessene Phosphoreszenzhelligkeit	Flußmittelmenge (Mol-% von CaO)
Bsp. 1	$\text{CaO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{H}_3\text{BO}_3$	100 (%)	—
	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	11	2.5
	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{NH}_4\text{Cl}$	8	7.5
	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20	2.5
	$\text{CaO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	89	1.25
	$\text{CaO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{NH}_4\text{Cl}$	49	3.75
	$\text{CaO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	50	1.25 + 3.75
	$\text{CaO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30	1.25
	$\text{CaO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	75	1.25

\* Die Phosphoreszenzhelligkeit wurde als relative Helligkeit verglichen mit der Phosphoreszenz des phosphoreszierenden Stoffs von Bsp. 1 nach dem gleichen Zeitintervall nach Entfernen der Anregungsquelle gemessen.

Tabelle 2

	Zusammensetzung des phosphoreszierenden Stoffs	Primäre Kristallstruktur des Wirtskristalls:	Gemessene Phosphoreszenzhelligkeit
	$\text{SrO} \cdot 2.0 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.0005 \text{Eu}, 0.020 \text{Pr}$	$\text{SrAl}_4\text{O}_7$	0.5 (%)
	$\text{SrO} \cdot 2.025 (\text{Al}_{0.988}\text{B}_{0.012})_2\text{O}_3 : 0.005 \text{Eu}, 0.020 \text{Pr}$	$\text{SrAl}_4\text{O}_7$	22
	$\text{SrO} \cdot 2.050 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3 : 0.005 \text{Eu}, 0.020 \text{Pr}$	unbekannt	73
Bsp. 2	$\text{SrO} \cdot 2.10 (\text{Al}_{0.952}\text{B}_{0.048})_2\text{O}_3 : 0.005 \text{Eu}, 0.020 \text{Pr}$	unbekannt	100
	$\text{SrO} \cdot 2.56 (\text{Al}_{0.801}\text{B}_{0.199})_2\text{O}_3 : 0.005 \text{Eu}, 0.020 \text{Pr}$	unbekannt	0.5

\* Die Phosphoreszenzhelligkeit wurde als relative Helligkeit verglichen mit der Phosphoreszenz des phosphoreszierenden Stoffs von Bsp. 2 nach dem gleichen Zeitintervall nach Entfernen der Anregungsquelle gemessen.

Tabelle 3

Röntgenbeugungsdaten für das in Bsp. 2 hergestellte mit einem Seltenerdelement aktivierte borsubstituierte Strontiumaluminat

dÅ	I (%)	dÅ	I (%)
12.27	11	2.330	28
6.18	10	2.287	13
4.188	15	2.220	33
4.110	16	2.189	36
4.001	39	2.115	52
3.759	15	2.111	47
3.490	100	2.047	12
3.184	97	2.007	35
2.976	16	2.001	37
2.948	35	1.939	17
2.833	98	1.852	26
2.774	20	1.744	19
2.744	9	1.729	17
2.680	12	1.574	17
2.620	42	1.545	73
2.605	80	1.541	44
2.493	51	1.432	41
2.476	43	1.411	18
2.440	30	1.399	14
2.389	14	1.390	17
2.371	20	1.242	15

Tabelle 4

	Zusammensetzung	Emissionsfarbe			
		x-Wert	y-Wert	$\lambda_{\max}$ (nm)	Farbe
Bsp. 1	$\text{CaO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Nd	0.154	0.040	440	Purpurfarbenes blau
Bsp. 2	$\text{SrO} \cdot 2.1 (\text{Al}_{0.952}\text{B}_{0.048})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.020 Pr	0.141	0.370	494, 407	Blau-grün
Bsp. 3	$\text{SrO} \cdot 2.1 (\text{Al}_{0.952}\text{B}_{0.048})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.020 Dy	0.142	0.360	490, 403	Blau-grün
Bsp. 4	$\text{SrO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ : 0.005 Eu, 0.015 Dy	0.266	0.577	515	Gelb-grün
	ZnS: Cu, Cl	0.288	0.590	520	Gelb-grün

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

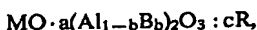
Tabelle 5

	Zusammensetzung des phosphoreszierenden Stoffes	Abklingzeit- konstante ( $\tau_{\text{eff}}$ )	Phosphoreszenzhelligkeit*	
			nach 10 Sek.	nach 20 Min.
Bsp. 1	$\text{CaO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ ; 0.005 Eu, 0.015 Nd	0.81	11 (%)	82 (%)
Bsp. 2	$\text{SrO} \cdot 2.1 (\text{Al}_{0.952}\text{B}_{0.048})_2\text{O}_3$ ; 0.005 Eu, 0.020 Pr	0.99	78	274
Bsp. 3	$\text{SrO} \cdot 2.1 (\text{Al}_{0.952}\text{B}_{0.048})_2\text{O}_3$ ; 0.005 Eu, 0.020 Dy	0.94	144	934
Bsp. 4	$\text{SrO} \cdot 1.025 (\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3$ ; 0.005 Eu, 0.015 Dy	0.86	220	1320
	ZnS:Cu, Cl	1.26	100	100

\* Die Phosphoreszenzhelligkeit wurde als relative Helligkeit verglichen mit der Phosphoreszenz von ZnS:Cu, Cl nach dem gleichen Zeitintervall nach Entfernen der Anregungsquelle gemessen.

## Patentansprüche

1. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff, umfassend eine Zusammensetzung



in der

$$0.5 \leq a \leq 10.0$$

$$0.0001 \leq b \leq 0.5 \text{ und}$$

$$0.0001 \leq c \leq 0.2,$$

MO mindestens ein zweiwertiges Metalloxid, ausgewählt aus MgO, CaO, SrO und ZnO, darstellt und R Eu und mindestens ein zusätzliches Seltenerdelement darstellt.

2. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff nach Anspruch 1, wobei R Eu und mindestens ein zusätzliches Seltenerdelement, ausgewählt aus Pr, Nd, Dy und Tm, darstellt.

3. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei MO CaO und/oder SrO ist.

4. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei

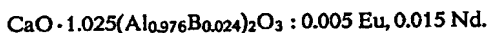
$$0.6 \leq a \leq 1.5$$

$$0.001 \leq b \leq 0.1 \text{ und}$$

$$0.002 \leq c \leq 0.1 \text{ und}$$

MO 70 bis 100 Mol-% CaO, bezogen auf den Gesamtgehalt an zweiwertigem Metalloxid, und 0 bis 30 Mol-% eines zweiwertigen Metalloxids, ausgewählt aus MgO, SrO und ZnO, darstellt.

5. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff nach Anspruch 4, wobei die Zusammensetzung umfaßt:



6. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei

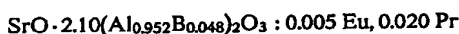
$$1.5 \leq a \leq 3.0$$

$$0.001 \leq b \leq 0.1 \text{ und}$$

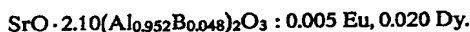
$$0.001 \leq c \leq 0.1,$$

MO 70 bis 100 Mol-% SrO, bezogen auf den Gesamtgehalt an zweiwertigem Metalloxid, und 0 bis 30 Mol-% eines zweiwertigen Metalloxids, ausgewählt aus MgO, CaO und ZnO, darstellt und R Eu und mindestens ein zusätzliches Seltenerdelement, ausgewählt aus der Gruppe Pr, Nd, Dy und Tm, darstellt.

7. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff nach Anspruch 6, wobei die Zusammensetzung umfaßt:



oder



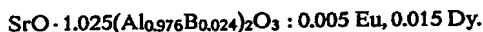
8. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff nach Anspruch 1, wobei

$$0.6 \leq a \leq 1.5$$

$$0.001 \leq b \leq 0.1 \text{ und}$$

$$0.001 \leq c \leq 0.1.$$

9. Langsam abklingender phosphoreszierender Stoff nach Anspruch 8, wobei die Zusammensetzung umfaßt:



10. Verfahren zur Herstellung eines langsam abklingenden phosphoreszierenden Stoffes wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert, umfassend

Herstellung eines Gemisches, das einschließt:

(1) eine ein zweiwertiges Metall, ausgewählt aus Mg, Ca, Sr und Zn, enthaltende Verbindung,

(2) eine Bor enthaltende Verbindung,

(3) eine Aluminium enthaltende Verbindung,

(4) eine Europium enthaltende Verbindung und

(5) eine ein Seltenerdelement enthaltende Verbindung, ausgewählt aus Pr, Nd, Dy und Tm, und

Brennen des Gemisches.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das zweiwertige Metall M Ca und/oder Sr ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei R Eu und mindestens ein Seltenerdelement, ausgewählt aus Pr, Nd, Dy und Tm, umfaßt.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

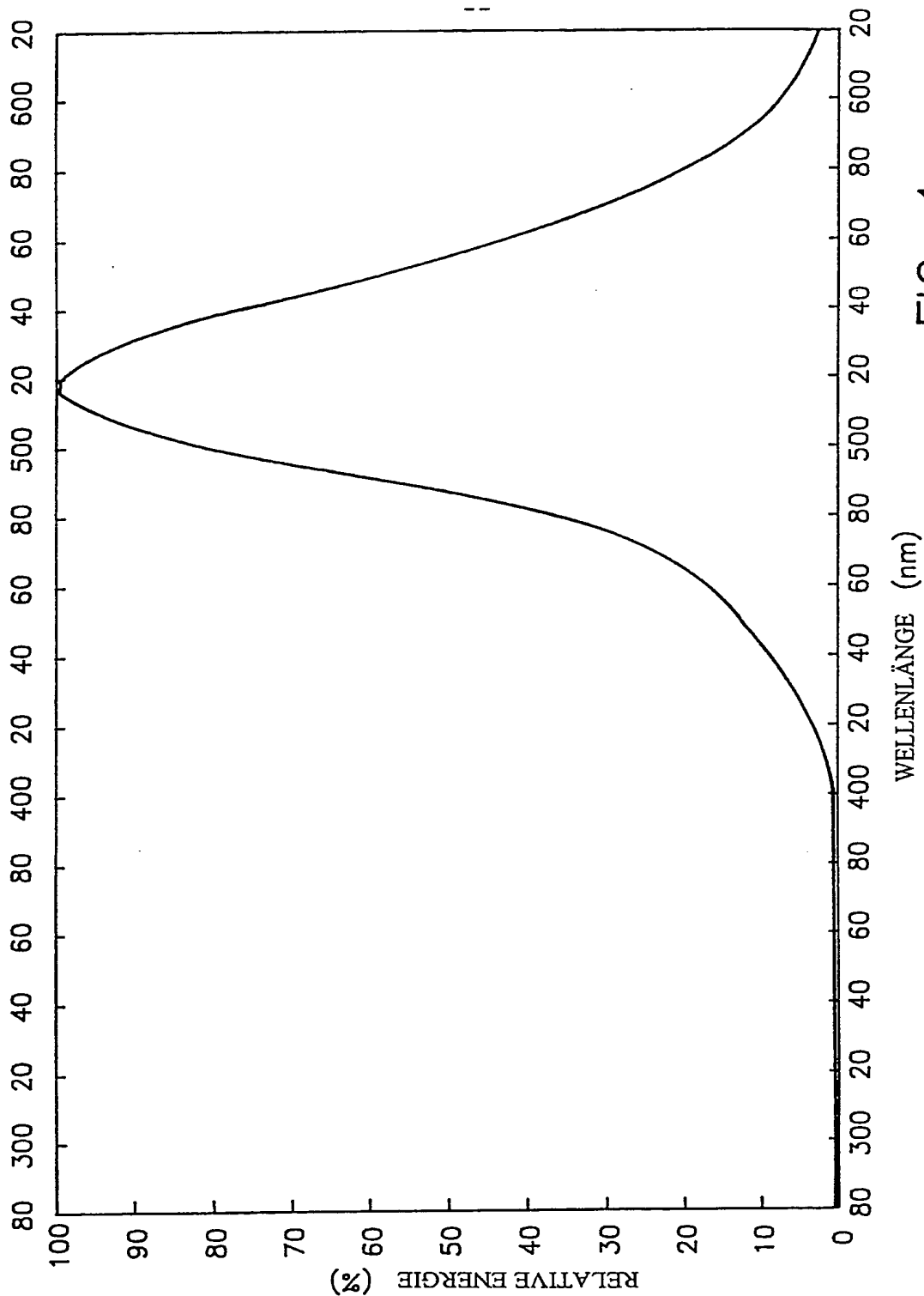


FIG. 1

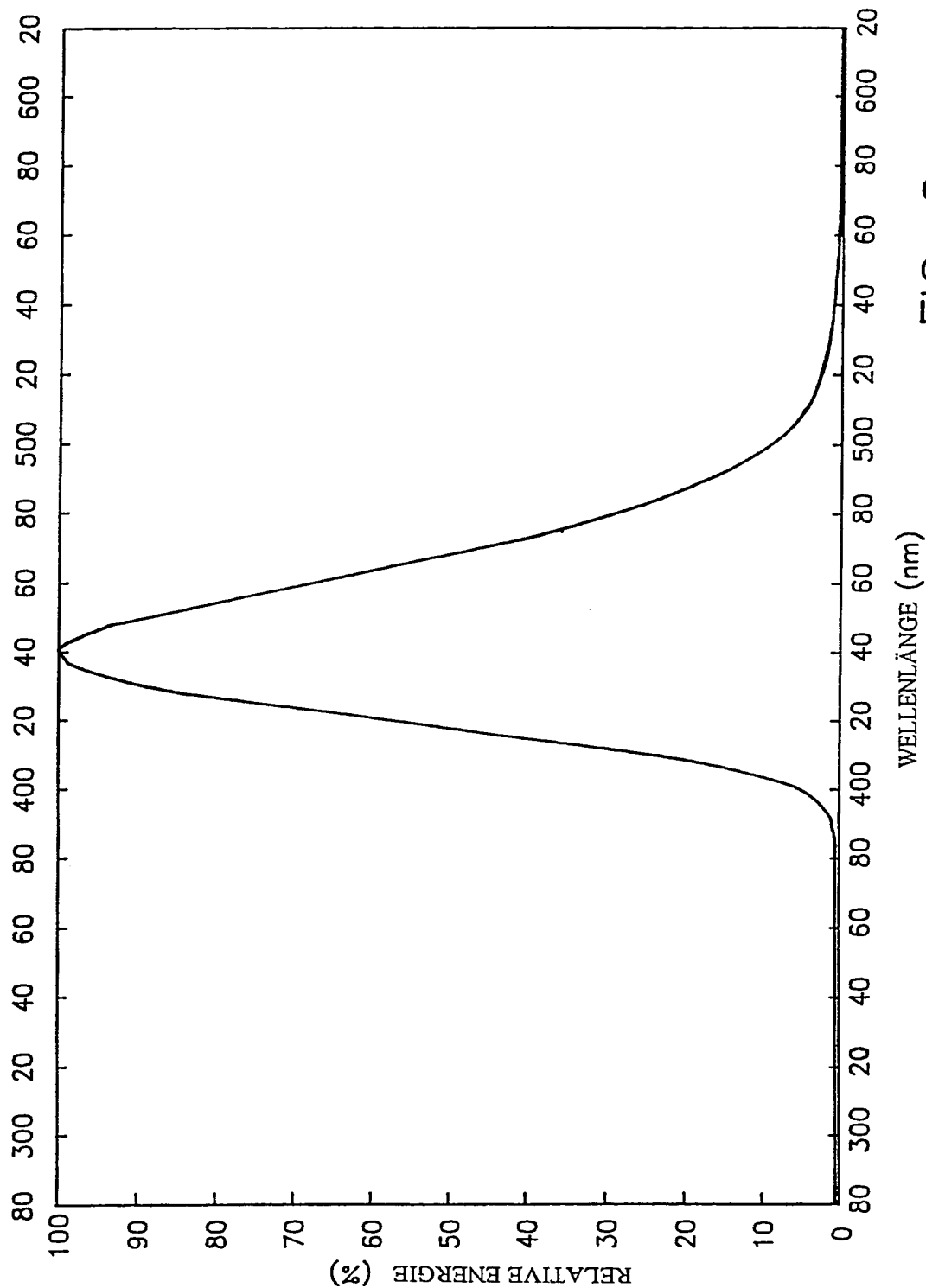


FIG. 2



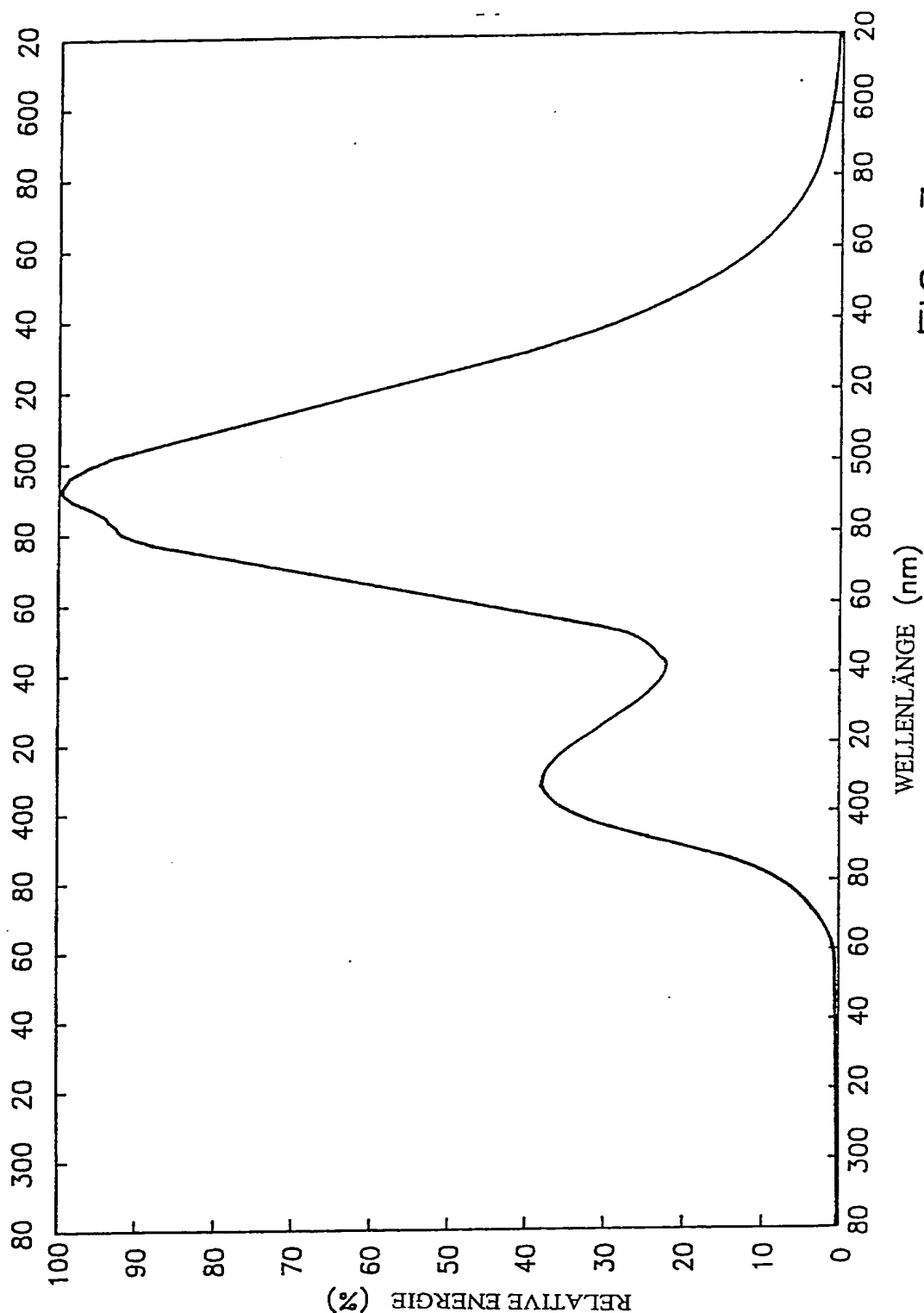


FIG. 3

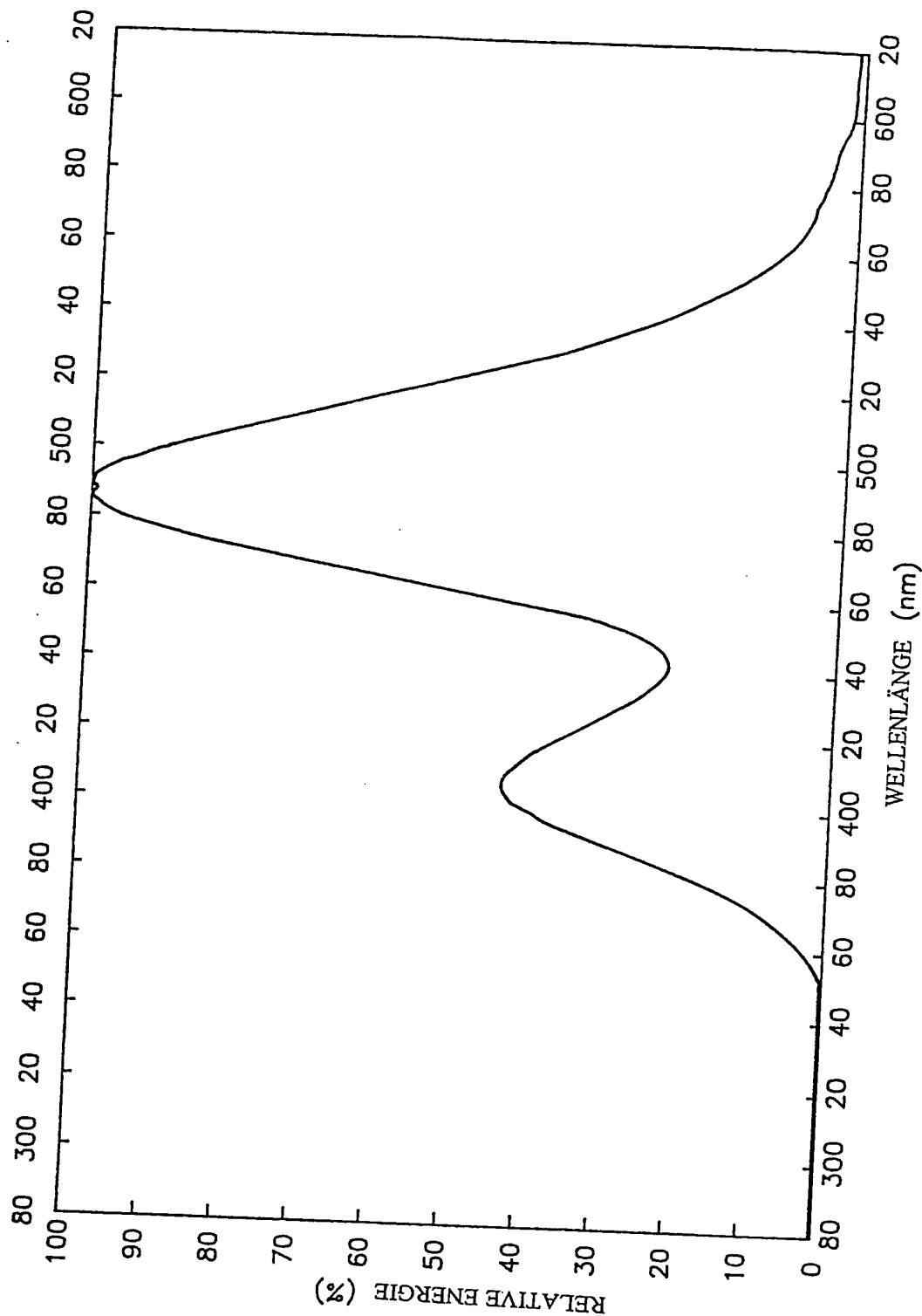


FIG. 4

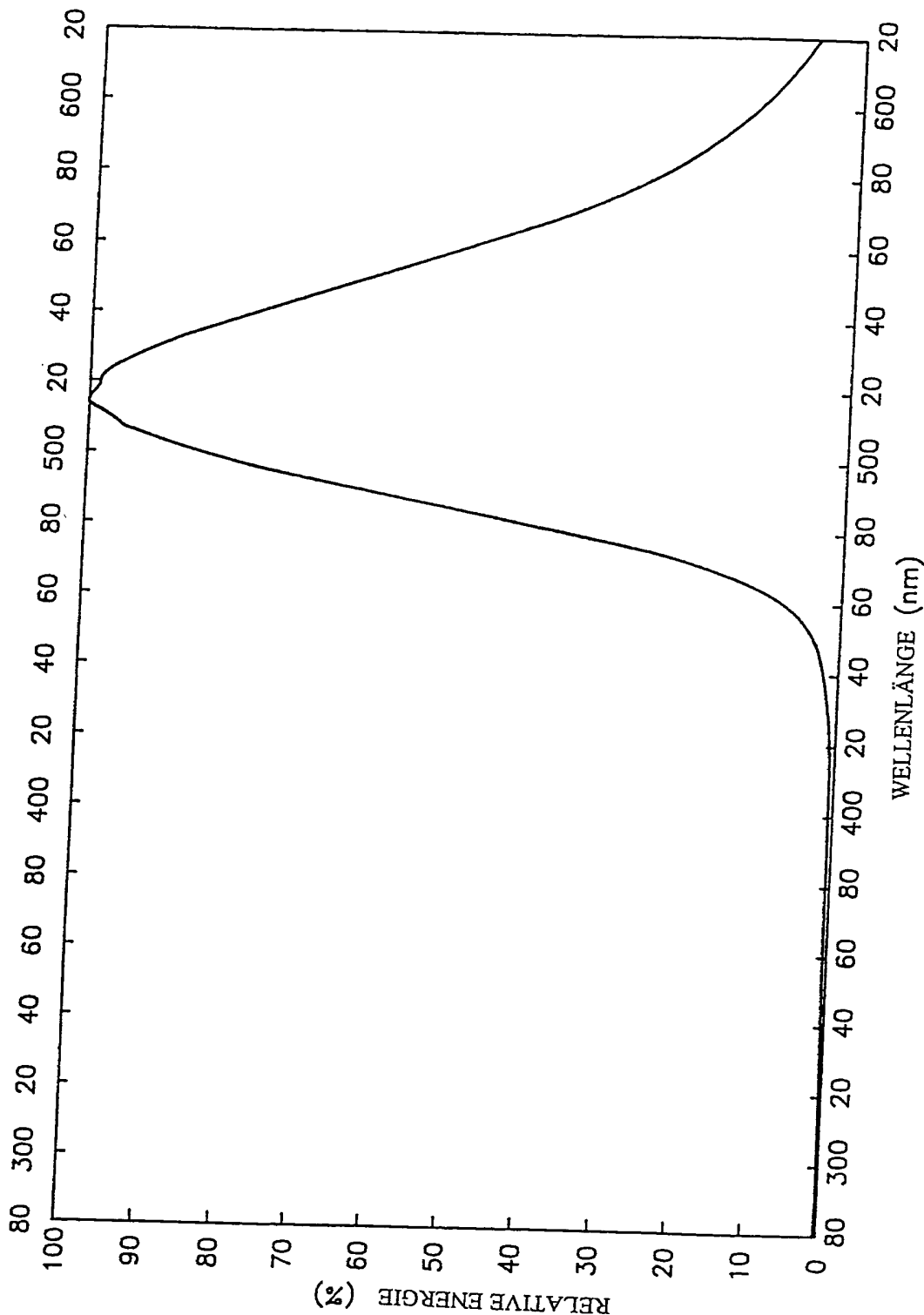


FIG. 5